



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월06일
(11) 등록번호 10-1157284
(24) 등록일자 2012년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
C25D 3/38 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7014776
(22) 출원일자(국제) 2004년12월13일
 심사청구일자 2009년12월11일
(85) 번역문제출일자 2006년07월21일
(65) 공개번호 10-2006-0127067
(43) 공개일자 2006년12월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/041620
(87) 국제공개번호 WO 2005/066391
 국제공개일자 2005년07월21일
(30) 우선권주장
 10/963,369 2004년10월12일 미국(US)
 60/531,771 2003년12월22일 미국(US)
(56) 선행기술조사문현
 US4009087 A
 US3940320 A
 JP2003105584 A

전체 청구항 수 : 총 31 항

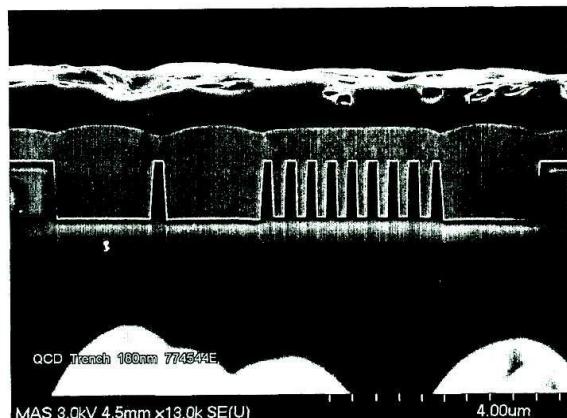
심사관 : 송종민

(54) 발명의 명칭 마이크로전자공학에서의 구리 전착

(57) 요 약

Cu 이온 굽원과 평준화를 위한 치환된 페리딜 중합체 화합물을 함유하는 전해질 용액을 수반하는, 마이크로전자 장치의 제조에 있어서 기재 위에 Cu를 전기도금하기 위한 방법 및 조성물.

대 표 도 - 도20



(72) 발명자

피구라 풀

미국 코네티컷 06516 웨스트 헤이븐 프론티지 로
드 350 엔쏜인코포레이티드 내

허투비스 리처드

미국 코네티컷 06516 웨스트 헤이븐 프론티지 로
드 350 엔쏜인코포레이티드 내

특허청구의 범위

청구항 1

틈이 100nm 이하이며 종횡비(깊이:너비)가 4:1 이상인 전기적 상호연결 피쳐가 있는 기재 위에 그리고 전기적 상호연결 피쳐 안에 Cu를 전착(電着)하기에 충분한 양의 Cu 이온 급원;

수직 방향의 성장 속도가 수평 방향의 성장 속도보다 실질적으로 큰 것을 특징으로 하는 상호연결 피쳐 중의 Cu 침착을 촉진하고, 가속제 및 억제제를 함유하는 과충진제 화합물을; 및

과충진을 실질적으로 방해함이 없이 평준화 효과를 나타내는 치환된 피리딜 중합체 화합물을 함유한 평준화제(levelling agent)

를 포함하는 전해질 용액에 상기 기재를 침지시키는 단계; 및

이러한 전해질 용액에 전류를 공급하여 상기 기재 위에 Cu를 침착시키는 단계

를 포함하는,

마이크로전자 장치의 제조에 있어서 전기적 상호연결 피쳐가 있는 기재 위에 Cu를 전기도금하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 피리디늄 화합물인 것이 특징인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 비닐 피리딘 유도체인 것이 특징인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 2-비닐 피리딘의 유도체인 것이 특징인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 4-비닐 피리딘의 유도체인 것이 특징인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 비닐 피리딘 단독중합체인 것이 특징인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 비닐 피리딘 공중합체인 것이 특징인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 비닐 피리딘 단독중합체의 4차화된 염 및 비닐 피리딘 공중합체의 4차화된 염으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 4-비닐 피리딘의 반응 산물인 것이 특징인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 폴리(4-비닐 피리딘)의 반응 산물인 것이 특징인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 4-비닐 피리딘과 디메틸 셀페이트의 반응 산물인 것이 특징

인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 폴리(4-비닐 피리딘)과 디메틸 설페이트의 반응 산물인 것이 특징인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 4-비닐 피리딘을 하기 화학식 1의 화합물과 반응하게 하여 수득되는 반응 산물인 것이 특징인 방법:

화학식 1



이 식에서, R_1 은 알킬, 알케닐, 아르알킬, 헤테로아릴알킬, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 아르알킬 또는 치환된 헤테로아릴알킬이고; L 은 이탈 기이다.

청구항 15

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 폴리(4-비닐 피리딘)과 디메틸 설페이트와의 반응 산물, 폴리(4-비닐 피리딘)과 메틸 토실레이트와의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 디메틸 설페이트와의 반응 산물, 및 4-비닐 피리딘과 메틸 토실레이트와의 반응 산물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 화합물인 것이 특징인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 치환된 피리딜 화합물이 4차화된 피리디늄 염인 것이 특징인 방법.

청구항 17

전기적 상호연결 피처가 있는 기재 위에 그리고 전기적 상호연결 피처 안에 Cu를 전착(電着)하기에 충분한 양의 Cu 이온 급원; 및

수직 방향의 성장 속도가 수평 방향의 성장 속도보다 실질적으로 큰 것을 특징으로 하는 상호연결 피처 중의 Cu 침착을 촉진하고, 가속제 및 억제제를 함유하는 과충진제 화합물; 및

과충진을 실질적으로 방해함이 없이 평준화 효과를 나타내며, 4-비닐 피리딘의 유도체인, 치환된 피리딜 중합체 화합물을 함유한 평준화제(leveling agent)

를 포함하는 전해질 용액에 상기 기재를 침지시키는 단계; 및

이러한 전해질 용액에 전류를 공급하여 상기 기재 위에 Cu를 침착시키는 단계

를 포함하는,

마이크로전자 장치의 제조에 있어서 전기적 상호연결 피처가 있는 반도체 집적회로 소자 기재위에 Cu를 전기 도금하는 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제17항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 폴리(4-비닐 피리딘)의 반응 산물인 것이 특징인 방법.

청구항 22

제17항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 4-비닐 피리딘과 디메틸 설페이트의 반응 산물인 것이 특징인 방법.

청구항 23

제17항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 폴리(4-비닐 피리딘)과 디메틸 설페이트의 반응 산물인 것이 특징인 방법.

청구항 24

제17항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 4-비닐 피리딘을 하기 화학식 1의 화합물과 반응하게 하여 수득되는 반응 산물인 것이 특징인 방법:

화학식 1



이 식에서, R_1 은 알킬, 알케닐, 아르알킬, 헤테로아릴알킬, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 아르알킬 또는 치환된 헤테로아릴알킬이고; L 은 이탈 기이다.

청구항 25

제17항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 폴리(4-비닐 피리딘)과 디메틸 설페이트와의 반응 산물, 폴리(4-비닐 피리딘)과 메틸 토실레이트와의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 디메틸 설페이트와의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 메틸 토실레이트와의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 2-클로로에탄올과의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 벤질클로라이드와의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 알릴 클로라이드와의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 4-클로로메틸피리딘과의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 1,3-프로판 설톤과의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 메틸 토실레이트와의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 클로로아세톤과의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 2-메톡시에톡시메틸클로라이드와의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 2-클로로에틸에테르와의 반응 산물, 및 1-메틸-4-비닐피리디늄 트리플루오로메틸 설포네이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 화합물인 것이 특징인 방법.

청구항 26

전기적 상호연결 피처가 있는 기재 위에 그리고 전기적 상호연결 피처 안에 Cu를 전착(電着)하기에 충분한 양의 Cu 이온 급원; 및

수직 방향의 성장 속도가 수평 방향의 성장 속도보다 실질적으로 큰 것을 특징으로 하는 상호연결 피처 중의 Cu 침착을 촉진하고, 가속제 및 억제제를 함유하는 과충진제 화합물; 및

과충진을 실질적으로 방해함이 없이 평준화 효과를 나타내며, 4-비닐 피리딘의 유도체인, 치환된 피리딜 중합체 화합물을 함유한 평준화제(levelling agent)

를 포함하는,

마이크로전자 장치의 제조에 있어서 전기적 상호연결 피처가 있는 기재 위에 Cu를 전기도금하는데 사용되는 조성물.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

제26항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 폴리(4-비닐 피리딘)의 반응 산물인 것이 특징인 조성물.

청구항 30

제26항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 4-비닐 피리딘과 디메틸 설페이트의 반응 산물인 것이 특징인 조성물.

청구항 31

제26항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 폴리(4-비닐 피리딘)과 디메틸 설페이트의 반응 산물인 것이 특징인 조성물.

청구항 32

제26항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 4-비닐 피리딘을 하기 화학식 1의 화합물과 반응하게 하여 수득되는 반응 산물인 것이 특징인 조성물:

화학식 1



이 식에서, R_1 은 알킬, 알케닐, 아르알킬, 헤테로아릴알킬, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 아르알킬 또는 치환된 헤테로아릴알킬이고; L 은 이탈 기이다.

청구항 33

제26항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물이 폴리(4-비닐 피리딘)과 디메틸 설페이트와의 반응 산물, 폴리(4-비닐 피리딘)과 메틸 토실레이트와의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 디메틸 설페이트와의 반응 산물, 및 4-비닐 피리딘과 메틸 토실레이트와의 반응 산물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 화합물인 것이 특징인 조성물.

청구항 34

삭제

청구항 35

제1항 또는 제17항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물은 분자량이 10,000 내지 20,000g/mol 인 방법.

청구항 36

제1항 또는 제17항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물은 분자량이 60,000 내지 160,000g/mol 인 방법.

청구항 37

제26항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물은 분자량이 10,000 내지 20,000g/mol 인 조성물.

청구항 38

제26항에 있어서, 치환된 피리딜 중합체 화합물은 분자량이 60,000 내지 160,000g/mol 인 조성물.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 마이크로전자공학 제조 분야에서 전해성 Cu 금속화를 위한 방법, 조성물 및 첨가제에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

전해성 Cu 금속화는 반도체 집적회로(IC) 소자의 제조 시와 같은 다양한 용도들에서 전기적 상호연결을 제공하기 위하여 마이크로전자공학 제조 분야에 이용되고 있다. 회로 속도 및 실장 밀도가 높은 컴퓨터 칩과 같은 반도체 IC 소자의 제조를 요구하는 분야에서는 초고밀도집적회로(ultra-large-scale integration: ULSI) 및

극고밀도집적회로(very-large-scale integration: VLSI) 구조에서 피처(feature) 크기의 소형화가 필요로 되고 있다. 이러한 소자 크기 소형화 및 회로 밀도 증가를 요구하는 추세는 상호연결부(interconnect) 피처의 치수를 축소시킬 것을 필요로 한다. 상호연결 피처는 유전체 기재에 형성된 비아(via) 또는 트렌치(trench)와 같은 피처로서, 이 피처에는 이후 금속이 충진되어 전기 전도성 상호연결부가 형성된다. 상호연결부 크기의 추가적인 축소는 금속 충진의 문제를 일으킨다.

[0003] 구리는 반도체 기재에 접속 선 및 상호연결부를 형성하기 위해 알루미늄 대체용으로 도입되었다. 구리는 알루미늄보다 고유저항이 낮고 동일 저항에서 Cu 선의 두께가 알루미늄 선에 비해 더 얇을 수 있다. 구리는 도금(예컨대 무전해 및 전해), 스파터링, 플라즈마 증착(PVD) 및 화학적 증착(CVD)에 의해 기재에 침착될 수 있다. 널리 공지된 전기화학적 침착은 침착율이 높고 저렴한 구입 비용을 제공할 수 있기 때문에 Cu를 적용하는 최상의 방법이다.

[0004] 구리 도금 방법은 반도체 산업의 엄중한 조건을 지켜야 한다. 예를 들어, Cu 침착물은 균등해야 하고, 예컨대 틈(opening)이 100nm 이하인 소자의 작은 상호연결 피처를 결함없이 충진할 수 있어야 한다.

[0005] 전해성 Cu 시스템은 종횡비가 큰 피처에 Cu를 침착시키기 위하여 소위 "과충진(suprefilling)" 또는 "상향식 성장(bottom-up growth)"을 기초로 하여 개발되었다. 과충진은 공극을 산출할 수 있는 씰(seam) 및 핀치 오프(pinch off)를 피하기 위하여 전 표면 위를 균일한 속도로 충진하기 보다는 바닥에서부터 상향식으로 피처를 충진하는 것을 수반한다. 첨가제로서 억제제와 가속제로 이루어진 시스템이 과충진을 위해 개발되었다. 상향식 성장이 추진된 결과로서, Cu 침착물은 상호연결부 피처가 없는 필드 부위보다 상호연결부 피처 부위에 더 두껍게 형성된다. 이러한 과성장 부위를 흔히 과도금, 마운팅, 범프(bump) 또는 험프(hump)라 부른다. 피처의 축소는 과충진 속도를 가속시켜 과도금 험프가 더 높아지게 한다. 이러한 과도금은 이후 Cu 표면을 평면화하는 화학기계적 연마 공정에 문제를 일으킨다.

[0006] 이에, 과도금을 제어하기 위하여 평준화제라고 하는 제3의 첨가제 성분이 사용되어 표면 "평준화"를 부여하고, 즉 가속제와 억제제에 의해 부여되는 상향식 성장의 추진력을 감소시켰다. 평준화제가 Cu 표면을 더 평평하게 하기는 하지만, 평준화제가 상향식 성장에 부정적인 영향을 미칠 수 있고, 특히 과충진 성장 속도를 저연시킬 수 있는 고농도의 평준화제인 경우에 특히 더 그러하다는 것이 일반적으로 알려져 있다. 과도금 및 과충진 작업 간에 절충을 이루게 하는 엄밀한 농도 창 안에서 평준화제를 이용하는 것이 통상적인 관례이다.

[0007] 칩 구조가 소형화됨에 따라 상호연결부가 틈이 약 100nm 이하이고 이를 통해 Cu가 성장되어 상호연결부를 충진해야 하면, 상향식 성장 속도를 증가시킬 필요가 있다. 즉, Cu는 수직 방향으로의 성장 속도가 수평 방향으로의 성장 속도에 비해 현저히 크고(예컨대, 50%, 75% 또는 그 이상), 통상적인 더 큰 상호연결부 과충진에서의 성장 속도보다도 크다는 점에서 "더 신속하게" 충진되어야 한다. 하지만, 이러한 미세 구조 중에서 상향식 성장의 과도한 속도는 과도금 험프의 치수를 현저히 크게 만들어 평준화를 위해 더 많은 평준화제가 필요해진다. 하지만, 평준화제 농도의 추가 증가는 그러한 미세 상호연결 구조의 특히 중요한 과충진 속도를 저하시킨다.

[0008] 과충진 및 과도금 문제 외에도, 상호연결 피처의 충진을 위하여 Cu를 전착시킬 때 마이크로결함이 형성될 수 있다. 일어날 수 있는 결함 중 하나는 피처 내에서의 내부 공극의 형성이다. Cu가 피처 측벽과 피처 상부 유입구에 침착되는 경우에, 측벽과 피처 유입구에 대한 침착은 핀치 오프를 일으킬 수 있고, 이에 따라 피처 심부로의 접근이 차단될 수 있는데, 이는 피처가 소형(예컨대, <100nm)이고(이거나) 종횡비(깊이:너비)가 높은 경우에 특히 더 문제가 된다. 전해 공정 동안 피처 중으로의 Cu 용액의 흐림이 차단되면 피처에는 내부 공극이 형성될 수 있다. 내부 공극은 피처를 통한 전기 전도성을 방해할 수 있다.

[0009] 마이크로공극은 Cu 도금 후 일어나는 불균등한 Cu 성장 또는 결정립 재결정화로 인해 전해 Cu 침착 중이나 침착 후 형성될 수 있는 또 다른 종류의 결함이다.

[0010] 다른 관점에서, 반도체 기재의 일부 국소 부위, 전형적으로 Cu 시드 층이 물리적 증착에 의해 침착되어 있는 부위는 전해 침착 동안 Cu 성장이 일어날 수 없고, 따라서 피트(pit) 또는 금속 손실 결함(missing metal defect)이 발생된다. 이러한 Cu 공극은 반도체 제조 수율을 감소시키기 때문에 "킬러 결함"으로 평가되고 있다. 이러한 Cu 공극을 형성하는 것은 반도체 기재 자체를 비롯한 다수의 기구이다. 하지만, Cu 전착 화학도 이러한 결함의 발생 및 집단에 영향을 미친다.

[0011] 또 다른 결함으로서 표면 돌출부가 있는데, 이것은 국소적 고 전류 밀도 부위, 국소적 불순물 부위 등에서 발

생하는 분리된 침착 피크이다. 구리 도금 화학은 이러한 돌출부 결함 발생에 영향을 미친다. 결함으로 간주되지는 않을지라도, Cu 표면 거침(roughness)도 역시 반도체 웨이퍼 제작에 중요하다. 일반적으로, 밝은 Cu 표면은 도금 용액에 웨이퍼의 유입 동안 형성되는 소용돌이 패턴을 감소시킬 수 있기 때문에 바람직하다. Cu 침착물의 거침은 거친 표면 지형의 피크와 밸리에 결함이 은폐될 수 있기 때문에 육안으로의 결함 조사를 더 어렵게 한다. 더욱이, 거침이 피처의 편치 오프를 유발하여 피처 심부로의 접근을 차단할 수 있기 때문에 Cu의 평활한 성장은 미세 상호연결부 구조의 무결함 충진에 더욱 중요시되고 있다. 첨가제 성분, 특히 평준화제가 복합적인 영향을 미치기는 하지만, Cu 도금 화학이 Cu 침착물의 거침에 상당한 영향을 미친다는 인식이 일반적이다. 이러한 관점에서 평준화제의 현명한 사용이 과충진 작업을 더 양호하게 할 수 있을 것이다.

발명의 상세한 설명

[0012] 발명의 개요

[0013] 간략히 설명하면, 본 발명은 기재 위에 Cu를 전착(電着)하기에 충분한 양의 Cu 및 치환된 피리딜 중합체 화합물을 함유한 평준화제(levelling agent)를 함유하는 전해질 용액에 기재를 침지시키는 단계, 및 이러한 전해질 용액에 전류를 공급하여 기재 위에 Cu를 침착시키는 단계를 포함하여, 마이크로전자 장치의 제조에 있어서 기재 위에 Cu를 전기도금하는 방법에 관한 것이다.

[0014] 다른 관점에서, 본 발명은 Cu 이온의 금원 및 치환된 피리딘 중합체 화합물을 함유하는 평준화제를 포함하는, 마이크로전자 장치의 제조에 있어서 기재 위에 Cu를 전기도금하는데 사용되는 조성물에 관한 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적 및 특징은 일부는 자명할 것이며, 일부는 이하에 설명될 것이다.

[0016] 발명의 상세한 설명

[0017] 본 발명에 따르면, 마이크로전자장치의 제조 시, Cu 도금용 전기도금조에 치환된 피리딜 화합물을 주성분으로 한 첨가제가 첨가된다. 일 양태에 따르면, 전기도금조는 실리콘 웨이퍼와 같은 반도체 IC 소자 기재 위에 Cu를 침착시키는 데, 예컨대 상호연결 피처(interconnect feature)에 Cu를 충진하는 데 유용하다.

[0018] 본 발명에 따른 첨가제의 유의적인 장점은 종횡비가 큰 피처에 Cu의 과충진을 실질적으로 방해함이 없이 평준화 효과를 향상시킨다는 점이다. 즉, 본 발명의 평준화제는 과충진을 실질적으로 방해하지 않기 때문에 Cu 도금조에는 수평 방향의 성장 속도보다, 심지어 더 큰 상호연결부의 통상적인 과충진에서의 성장 속도보다 실질적으로 더 큰 수직 방향의 성장 속도를 제공하는, 가속제와 억제제 첨가제 혼합물이 첨가될 수 있다. 본 발명의 조성물은 과충진 속도가 증가될 때 전형적으로 일어나는 마운딩의 위험을 증가를 해결한다. 또한, 첨가제는 결함 감소, 광도 증가, 과도금 최소화, 균등성 향상 및 일부 큰 피처들에서의 도금부족 감소 측면에서 유리한 효과를 제공하는 것으로 보인다.

[0019] 본 발명의 평준화제는 Cu 도금조에서 용해성이고 전해 조건에서 자신의 작용기를 보유하며 전해 조건에서 유해한 부산물을 생산하지 않으며(적어도 즉시 또는 단기간 안에), 바람직한 평준화 효과를 제공하는 화합물 중에서 선택된 치환된 피리딜 화합물이다. 이러한 일 구체예에서 평준화제는 피리디늄 화합물이고, 구체적으로 4차화된 피리디늄 염이다. 피리디늄 화합물은 피리딘의 질소 원자가 양성자화된 피리딘 유래의 화합물이다. 4차화된 피리디늄 염과 4차화된 피리디늄 염계 중합체에서는 피리딘 고리의 질소 원자가 4차화되어 있다는 점에서 4차화된 피리디늄 염과 피리딘은 다르며, 4차화된 피리디늄 염계 중합체와 피리딘계 중합체는 다르다. 본 발명의 평준화제에는 비닐 피리딘의 유도체, 예컨대 2-비닐 피리딘의 유도체가 포함되고, 특정 바람직한 양태에 따르면 4-비닐 피리딘의 유도체가 포함된다. 본 발명의 평준화제 화합물에는 비닐 피리딘의 단독중합체, 비닐 피리딘의 공중합체, 비닐 피리딘의 4차화된 염 및 상기 단독중합체 및 공중합체의 4차화된 염도 포함된다. 이러한 화합물의 구체적인 일부 예에는 폴리(4-비닐 피리딘), 폴리(4-비닐 피리딘)과 디메틸 설페이트의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 2-클로로에탄올의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 벤질클로라이드의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 알릴 클로라이드의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 4-클로로메틸피리딘의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 1,3-프로판 설톤의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 메틸 토실레이트의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 클로로아세톤의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 2-메톡시에톡시메틸클로라이드의 반응 산물, 4-비닐 피리딘과 2-클로로에틸에테르의 반응 산물, 2-비닐 피리딘과 메틸 토실레이트의 반응 산물, 2-비닐 피리딘과 디메틸 설페이트의 반응 산물, 비닐 피리딘과 수용성 개시제의 반응 산물, 폴리(2-메틸-5-비닐 피리딘) 및 1-메틸-4-비닐피리디늄 트리플루오로메틸 설포네이트 등이 있다. 공중합체의 예는 비닐 이미다졸과 공중합된 비닐 피리딘이다.

[0020] 본 발명에 따른 치환된 피리딜 중합체 화합물 첨가제의 분자량은 일 양태에서는 약 160,000g/mol 또는 그 미

만 정도이다. 분자량이 이보다 더 큰 일부 화합물은 전기도금조에 용해되기 어렵거나 용액으로 유지되기가 어렵지만, 첨가된 4차 질소 양이온의 용해능으로 인해 분자량이 더 큰 다른 화합물도 용해된다. 여기서, 용해도의 개념은 상대적 용해도, 예컨대 60% 초과의 용해성, 또는 그 환경에서 유효한 약간 다른 최소 용해도를 의미한다. 즉, 절대 용해도를 의미하는 것이 아니다. 따라서, 특정 양태에서의 전술한 160,000g/mol 또는 그 미만의 선택은 엄밀하게는 임계적인 값이 아니다. 선택한 치환된 피리딜 중합체는 Cu 도금조에서 용해되고, 전해 조건 하에 작용기를 보유하며 전해 조건 하에서 적어도 즉시 또는 직후에도 유해한 부산물을 생산하지 않는다.

[0021] 폴리(4-비닐 피리딘)의 단독 중합체는 시중에서 입수할 수 있다. 평균 분자량이 10,000 내지 20,000이고 중앙값이 16,000인 폴리(4-비닐 피리딘)은 레일리 인더스트리스, 인크(Reilly Industries, Inc.)에서 상표명 Reilline 410 Solution SOQ로 시판하고 있다. 또한, 평균 분자량이 약 60,000 내지 160,000인 폴리(4-비닐 피리딘)은 알드리히 케미칼 컴파니에서 시판하고 있다.

[0022] 평준화제 화합물이 비닐 피리딘 또는 폴리(비닐 피리딘)의 반응 산물인 양태에서는 평준화제는 용해성이며 도금조 상용성이며 평준화 유효성인 산물을 생산하는 것 중에서 선택되는 알킬화제와 비닐 피리딘 또는 폴리(비닐 피리딘)이 반응하게 하여 수득한다. 일 양태에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물과 비닐 피리딘 또는 폴리(비닐 피리딘)이 반응하게 하여 수득되는 반응 산물 중에서 선택된다:

[0023] 화학식 1



[0025] 이 식에서, R_1 은 알킬, 알케닐, 아르알킬, 헤테로아릴알킬, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 아르알킬 또는 치환된 헤테로아릴알킬이고; L 은 이탈 기이다.

[0026] 이탈 기는 탄소 원자로부터 치환될 수 있는 임의의 기이다. 일반적으로, 약 염기는 양호한 이탈 기이다. 이탈 기의 예에는 할라이드, 메틸 설페이트, 토실레이트 등이 있다.

[0027] 다른 양태에 따르면, R_1 은 알킬 또는 치환된 알킬이고; 바람직하게는 R_1 은 치환된 또는 미치환된 메틸, 에틸, 선형, 분지형 또는 환형 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실이며; 일 양태에 따르면 R_1 은 메틸, 하이드록시에틸, 아세틸메틸, 클로로에톡시에틸 또는 메톡시에톡시메틸이다.

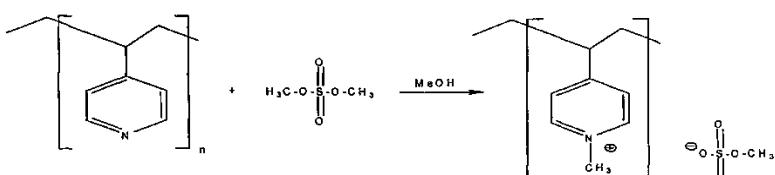
[0028] 또 다른 양태에 따르면, R_1 은 알케닐이고; 바람직하게는 R_1 은 비닐, 프로페닐, 선형 또는 분지형 부테닐, 선형, 분지형 또는 환형 펜테닐 또는 선형, 분지형 또는 환형 헥세닐이고; 일 양태에 따르면 R_1 은 프로페닐이다.

[0029] 또 다른 양태에 따르면, R_1 은 아르알킬 또는 치환된 아르알킬이고; 바람직하게는 R_1 은 벤질 또는 치환된 벤질, 나프틸알킬 또는 치환된 나프틸알킬이고; 일 양태에 따르면 R_1 은 벤질 또는 나프틸메틸이다.

[0030] 또 다른 양태에 따르면, R_1 은 헤테로아릴알킬 또는 치환된 헤�테로아릴알킬이고; 바람직하게는 R_1 은 피리딜알킬이며; 특히 R_1 은 피리딜메틸이다.

[0031] 또 다른 양태에 따르면, L 은 클로라이드, 메틸 설페이트($CH_3SO_4^-$), 옥틸 설페이트($C_8H_{18}SO_4^-$), 트리플루오로메탄 설포네이트($CF_3SO_3^-$), 클로로아세테이트($CH_2ClC(O)O^-$), 또는 토실레이트($C_6H_7SO_3^-$)이고; 바람직하게는 L 은 메틸 설페이트, 클로라이드 또는 토실레이트이다.

[0032] 이와 같은 일 양태에 따르면, 평준화제 화합물은 다음과 같이 디메틸 설페이트와 폴리(4-비닐 피리딘)의 반응에 의해 수득되는 폴리(1-메틸-4-비닐피리디늄 메틸 설페이트)이다:

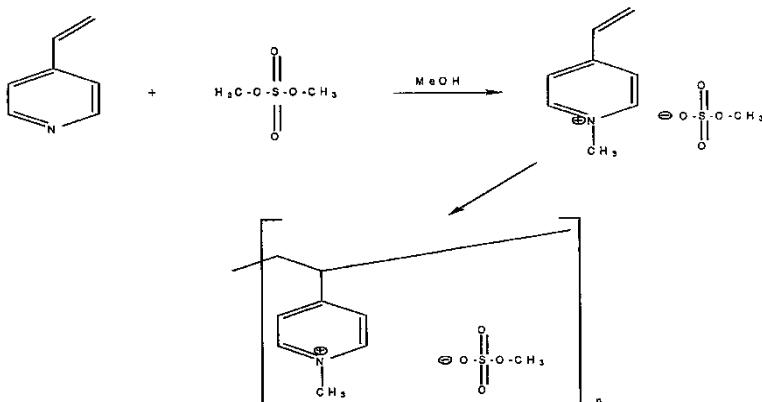


[0033]

[0034] 수용성 개시제는 현재 바람직한 양태 또는 실제 실시예에서 사용되지 않을지라도 비닐 피리딘의 중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 수용성 개시제의 예에는 퍼옥사이드(예, 과산화수소, 과산화벤조일, 퍼옥시벤조산 등) 등과 수용성 아조 개시제, 예컨대 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)이 있다.

[0035] 또 다른 양태에 따르면, 평준화제는 다량의 단량체, 즉 예컨대 단량체성 비닐 피리딘 유도체 화합물과 전술한 중합체 중 하나의 혼합물의 성분으로 구성된다. 이러한 일 양태에서, 혼합물은 단량체를 4차화하여 4차화된 염을 만든 다음, 자발적 중합을 일으키게 하여 수득한다. 4차화된 염은 완전히 중합하지 않고, 단량체와 자발적으로 생성된 중합체의 혼합물을 생산한다. 현재 바람직한 양태에 따르면, 4-비닐 피리딘은 디메틸 셀페이트 와의 반응에 의해 4차화되고 다음과 같은 반응 도식에서 따라 자발적 중합을 일으킨다(45 내지 65°C):

[0036] 이 도식은 이하 실시예 1의 방법 3에 따라 실시예 4의 물질이 반응하는 것을 나타낸다:



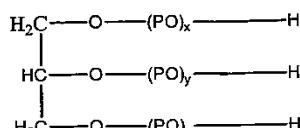
[0037]

[0038] 단량체 분획은 4차화 반응에 사용된 메탄올 양이 증가함에 따라 증가하며, 즉 자발적 중합의 정도가 감소된다. 수득되는 평준화제 시스템은 중합체와 단량체의 혼합물이지만, 예비 시험에 따르면 중합체만이 능동적으로 평준화 기능을 수행하는 것으로 나타난다.

[0039] 치환된 피리딜 중합체 화합물의 활성 성분은 약 0.01mg/L 내지 약 100mg/L의 농도로 전기도금조에 첨가된다. 이와 관련하여 활성 성분은 비닐 피리딘의 단독중합체, 비닐 피리딘의 공중합체, 비닐 피리딘의 4차화된 염 및/또는 상기 단독중합체와 공중합체의 4차화된 염이다. 활성 성분은 4차화된 염과 결합된 불활성 음이온을 포함하지 않는다. 일 양태에 따르면, 상기 화합물의 활성 성분은 도금조에 약 0.1mg/L(0.4 $\mu\text{mol/L}$) 내지 약 25mg/L(108 $\mu\text{mol/L}$) 또는 그 이상의 농도로 첨가된다.

[0040] 본 발명에 따른 치환된 피리딜 중합체는 다양한 전기도금조에 사용될 수 있지만, 일 양태에 따르면 함께 양도된 미국 특허 6,776,893(전문이 본원에 참고인용되었다)에 개시된 바와 같은 특정 억제제 및 가속제와 함께 사용되는 것이 바람직하다. 이러한 시스템에서, 바람직한 억제제는 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌의 블록 공중합체, 다가 알콜의 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌 유도체 및 다가 알콜의 혼합 폴리옥시에틸렌 및 폴리옥시프로필렌 유도체로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 도금조 용해성 폴리에테르 화합물이다. 이러한 폴리에테르 억제제 화합물은 전형적으로 약 0.02 내지 약 2g/L 범위, 더욱 전형적으로 약 0.04 내지 약 1.5g/L 범위, 더욱 더 전형적으로 약 0.1 내지 1g/L 범위의 농도로 첨가된다. 특히 바람직한 억제제에는 하기 화학식 2, 3 및 4로 표시되는 폴리에테르 화합물이 있다.

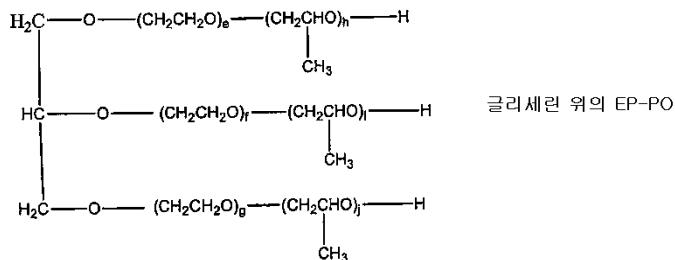
[0041] 화학식 2



[0042]

[0043]

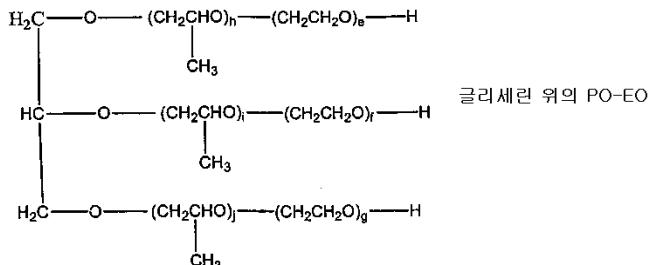
화학식 3



[0044]

[0045]

화학식 4



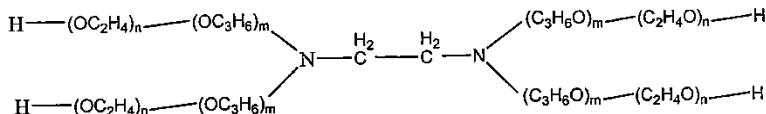
[0046]

[0047]

식에서, $x+y+z$ 는 3 내지 100 사이이고, $e+f+g$ 및 $h+i+j$ 는 각각 5 내지 100 사이이다.

[0048]

특히 바람직한 억제제 중 하나는 에틸렌디아민의 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 블록 공중합체이다:



[0049]

[0050]

식에서, 폴리옥시프로필렌(소수성 단위)의 분자량은 약 2500 내지 3000 사이이고, 폴리옥시에틸렌(친수성 단위)의 분자량은 약 2500 내지 3000 사이이다. 중합체의 분자량은 약 5500이다. 이러한 중합체는 바스프 코포레이션(뉴저지 마운틴 올리브 소재)에서 상표명 Tetronic® 704로 시판하고 있다.

[0051]

가속제와 관련하여, 현재 본 출원인에 의해 선호되는 시스템에서 가속제는 하기 화학식 5에 대응하는 도금조용해성 유기 2가 황 화합물이다:

[0052]

화학식 5

[0053]



[0054]

식에서,

[0055]

M은 원자가를 충족시키는데 필요한 만큼의 수소, 알칼리 금속 또는 암모늄이고;

[0056]

X는 S 또는 P이며;

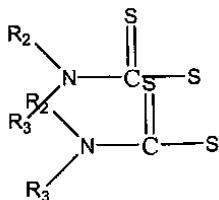
[0057]

R은 탄소원자 1 내지 8개의 알킬렌 또는 환형 알킬렌 기, 탄소원자 6 내지 12개의 방향족 탄화수소 또는 지방족 방향족 탄화수소이고;

[0058]

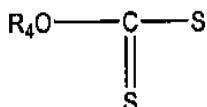
n은 1 내지 6 범위이며;

[0059] R_1 은 MO_3XR (여기서, M, X 및 R은 전술한 바와 같다), 하기 화학식으로 표시되는 티오카바메이트,



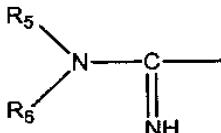
[0060]

[0061] 하기 화학식으로 표시되는 크산테이트, 및



[0062]

[0063] 하기 화학식으로 표시되는 아미노이민



[0064]

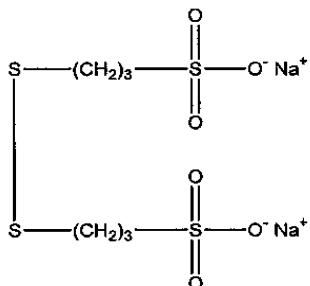
[0065] 으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것이다(상기 식들에서, R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 독립적으로 수소, 탄소원자 1 내지 4개의 알킬 기, 헤테로시클릭 기 또는 방향족 기이다).

[0066]

특히 바람직한 가속제에는 상기 화학식 5에 대응하는 도금조 용해성 유기 2가 황 화합물이 포함된다(식에서, R_1 은 MO_3XR (여기서, M, X 및 R은 전술한 바와 같다) 또는 상기 식으로 표시되는 티오카바메이트이고, R_2 및 R_3 은 독립적으로 수소, 탄소원자 1 내지 4개의 알킬 기, 헤테로시클릭 기 또는 방향족 기이다).

[0067]

특히 바람직한 가속제는 하기 화학식으로 표시되는 1-프로판설폰산, 3,3'-디티오비스, 이나트륨 염이다:



[0068]

[0069] 가속제는 전형적으로 약 0.5 내지 약 1000mg/L의 농도, 더욱 전형적으로 약 5 내지 약 50mg/L의 농도, 더욱 더 전형적으로 약 5 내지 30mg/L의 농도로 첨가된다.

[0070]

선택적으로, 추가적인 다음과 같은 종류의 평준화 화합물, 예컨대 미국 특허 공개번호 20030168343(전문이 참고인용되었다)에 개시된 바와 같은 벤질 클로라이드와 하이드록시에틸 폴리에틸렌이민의 반응 산물이 도금조에 첨가될 수 있다.

[0071]

이러한 억제제, 가속제 및 평준화 화합물의 첨가가 본 발명에 따른 화합물의 효능에 결정적인 것은 아니지만, 이 때 최상의 전체 침착물과 피쳐 충진이 달성되는 것으로 생각된다.

[0072]

바람직한 Cu 침착 도금조 중 하나는 $CuSO_4$ 로서의 Cu 약 40g/L, 약 10g/L의 H_2SO_4 및 약 50ppm의 Cl^- 를 함유하는 구성 용액을 포함한다. 이러한 전체 도금조는 추가로 엔손에서 입수할 수 있는 상표명 ViaForm® 억제제 약 2ml/L(200ppm), 엔손에서 입수할 수 있는 상표명 ViaForm® 가속제 약 6ml/L(12ppm) 및 엔손에서 입수할 수 있는 상표명 ViaForm® 평준화제 약 2.5ml/L(4ppm)를 함유한다. 이 도금조에 또한 본 발명의 치환된 피리딜 중합체가 첨가된다.

- [0073] 본 발명의 치환된 피리딜 중합체 화합물은 전술한 농도와 조합인 경우 종횡비가 높은 피처에 Cu의 과충진을 실질적으로 방해함이 없이 평준화 효과를 향상시키는 것으로 관찰되었다. 또한, 첨가제는 결함 감소, 광도 증가, 과도금 최소화, 균등성 향상 및 일부 큰 피처들에서의 도금부족 감소 측면에서 유리한 효과를 제공하는 것으로 보인다.
- [0074] 본 발명에 따른 치환된 피리딜 중합체 첨가제의 장점은 이 화합물을 함유하지 않는 도금조에서 형성된 침착물과 비교했을 때 내부 공극 발생이 감소된다는 점이다. 내부 공극은 이 피처의 측벽 및 피처의 상부 유입구에서의 Cu 침착으로부터 형성되고, 이것은 편치 오프를 유발하여 피처 심부로의 접근을 차단한다. 이러한 결함은 특히 피처가 작고(예컨대, <100nm)(작거나) 종횡비(깊이:너비)가 큰 경우(예컨대 >4:1)에 관찰된다. 피처에 Cu의 접근이 억제되거나 차단될 때에는 내부 공극이 피처에 잔류하여 피처를 통한 전기 접속을 방해할 수 있다. 본 발명의 화합물은 여타 평준화제보다 과충진을 덜 방해하기 때문에 내부 공극의 발생을 감소시키는 것으로 보이며, 이에 따라 종횡비가 큰 피처의 차단 발생이 감소된다.
- [0075] 일반적 명제처럼, 과충진의 방해가 적기 때문에 평준화는 더욱 적극적으로 수행될 수 있다. 이것은 첨 구조가 소형화될 때 특히 유용한 잇점이 되는데, 그 이유는 상호연결 치수가 100nm 이하의 수준으로 감소함에 따라, 수평 침착 속도에 비해 더 빠른 수직 침착 속도가 필요하다는 의미의 더 빠른 과충진이 요구되며, 평면성 문제 및 평준화 필요성이 심화되기 때문이다. 본 발명의 평준화제는 보통 과도한 마운딩을 초래하는 가속제/억제제 조합 화학에 의해 과충진 속도를 가속시킨다.
- [0076] 본 발명에 따른 조성물의 또 다른 장점은 금속 손실 결함 및 마이크로공극과 같은 Cu 공극의 감소이다. 이러한 결함은 반도체 IC 소자의 수율 및 신뢰성을 감소시킨다.
- [0077] 본 발명에 따른 화합물의 또 다른 장점은 기재 표면 위와 상호연결 피처 안에서의 전반적인 표면 거칠기(roughness)의 감소이다. 표면 거칠기 감소는 조악한 Cu 성장이 피처 유입구를 편치 오프하여 내부 공극을 형성 시킬 가능성이 있기 때문에 미세 상호연결 구조의 무결함 충진을 수득하는 데 점점 더 중요해지고 있다.
- [0078] 본 발명에 따른 평준화제의 또 다른 장점은 국소적인 고 전류 밀도 부위, 국소적 불순물 부위 등에서 발생하는 분리된 침착 퍼크인 표면 돌출부의 발생을 감소시킨다는 점이다. 이러한 돌출부의 발생은 본 발명에 따른 화합물을 함유하지 않는 도금조에서 형성되는 Cu 침착물에 비해 감소되었다.
- [0079] 본 발명에 따른 화합물의 또 다른 유의적인 장점은 과도금 치수의 감소와 균등성 향상에 의한 것으로서, Cu 피막을 더 얇게 침착시켜 평평한 표면을 형성시키고 침착후 작업에서 제거해야 할 물질이 적다. 예를 들어, 전해성 Cu 침착 후 기본적 피처를 드러내기 위하여 화학기계적 연마(CMP)가 사용된다. 본 발명에 따른 더욱 평평한 침착물은 침착되어야 하는 금속 양의 감소를 의미하며, 결과적으로 이후 CMP에 의한 제거가 감소되게 한다. 즉, 연마제거된(scraped) 금속 양이 감소하게 되며, 더욱 유의적으로는 CMP 작업에 소요되는 시간이 감소하게 된다. 또한, 이러한 물질 제거 작업은 엄격하지 않아서, 작업 시간이 감소하게 되면 결함을 일으키는 상기 물질 제거 작업의 경향이 감소된다는 것을 의미한다. 이로 인해, 전술한 각종 양태의 대부분에서는 Cu 침착에 Cu 합금의 침착이 포함될 수 있다.
- [0080] Cu 전기도금조는 도금되어야 하는 기재 및 희망하는 Cu 침착물의 종류에 따라 다양한 종류가 사용될 수 있다. 전해조에는 산 조 및 알칼리 조가 있다. 각종 Cu 전기도금조에 대해서는 문헌[Medern Electropolating, edited by F.A.Lowenheim, John Reily & Sons, Inc., 1974, pages 183-203]에 기술되어 있다. 그 예로는 Cu 플루오로보레이트, Cu 피로포스페이트, Cu 시아나이드, Cu 포스포네이트 및 여타 Cu 금속 착물, 예컨대 메탄 세틸산 등이 있다. 가장 전형적인 Cu 전기도금조는 산 용액 중에 Cu 세틸레이트를 함유한다.
- [0081] Cu 및 산의 농도는 광범위한 한계 안에서 다양할 수 있다; 예컨대 Cu 약 4 내지 약 70g/L 및 산 약 2 내지 약 225g/L. 이로 인해, 본 발명의 화합물은 높은 산/낮은 Cu 시스템 및 낮은 산/높은 Cu 시스템 모두에 사용하기에 적합하다. 높은 산/낮은 Cu 시스템에서는 Cu 이온 농도가 약 4g/L 내지 약 30g/L 범위일 수 있고, 산 농도가 약 50g/L 초과 약 225g/L 이하의 황산일 수 있다. 또 하나의 높은 산/낮은 Cu 시스템에서는 Cu 이온 농도가 약 17g/L이고 H₂SO₄ 농도가 약 180g/L이다. 낮은 산/높은 Cu 시스템에서는 Cu 이온 농도가 약 30g/L, 40g/L 초과, 심지어 약 55g/L (50g/L 초과의 Cu는 200g/L 초과의 황산구리 5수화물 CuSO₄-5H₂O에 해당한다)까지일 수 있다. 이 시스템의 산 농도는 50, 40 및 심지어 30g/L H₂SO₄ 미만, 최하 7g/L 이다. 이러한 낮은 산/높은 Cu 시스템의 일 예에 따르면 Cu 농도는 약 40g/L이고 H₂SO₄ 농도는 약 10g/L이다.
- [0082] 또한, 클로라이드 이온이 도금조에 200mg/L 이하, 바람직하게는 약 1 내지 90mg/L의 수준으로 사용될 수

있다. 도금조는 또한 유기 첨가제 시스템, 예컨대 가속제, 억제제 및 평준화제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0083] 또한, Cu 도금 금속에 희망하는 표면 마무리처리를 위해 도금조에 다양한 첨가제가 일반적으로 사용될 수 있다. 보통, 1종 이상의 첨가제가 사용되고 각 첨가제가 희망하는 기능을 구성한다. 이러한 첨가제는 일반적으로 상호연결 피처의 상향식 충진을 개시하기 위한 목적 뿐만 아니라 금속 도금된 외관(광도), 구조 및 물리적 성질, 예컨대 전기전도성을 향상시키기 위한 목적으로 사용된다. 특정 첨가제(일반적으로 유기 첨가제)는 결정립 미세화, 수지상 성장 억제 및 도포력과 발사력(throwing power) 향상을 위해 사용된다. 전기도금에 사용되는 전형적인 첨가제에 대해서는 앞서 인용된 문헌(Medern Electroplating)을 비롯한 다수의 문헌에서 논의되고 있다. 특히 바람직한 첨가제 시스템은 방향족 또는 지방족 4차 아민, 폴리설파이드 화합물 및 폴리에테르의 혼합물을 이용한다. 다른 첨가제에는 셀레늄, 텔루르 및 황 화합물과 같은 종류가 있다.

[0084] 반도체 기재의 도금용 도금 장치는 공지되어 있으며, 예컨대 헤이두(Haydu) 등의 미국 특허 6,024,856에 기술되어 있다. 도금 장치는 Cu 전해질을 수용하고 플라스틱이나 전해 도금 용액에 불활성인 여타 물질과 같은 적당한 물질로 제조된 전기도금 탱크를 구비한다. 이 탱크는 특히 웨이퍼 도금 시에는 원통형일 수 있다. 이 탱크의 상부에는 캐쓰드(cathode)이 수평 배치되며, 이 캐쓰드는 트렌치 및 비아와 같은 틈이 있는 실리콘 웨이퍼 등의 임의의 종류의 기재일 수 있다. 웨이퍼 기재는 표면에 도금을 개시하기 위하여 일반적으로 Cu 또는 다른 금속의 시드(seed) 층으로 도포된다. Cu 시드 층은 화학적 증착(CVD), 물리적 증착(PVD) 등을 통해 적용될 수 있다. 또한, 애노드도 웨이퍼 도금용으로는 원형이 바람직하며, 캐쓰드와 애노드 사이의 공간을 구성하는 탱크의 하부에 수평 배치된다. 애노드는 일반적으로 용해성 애노드이다.

[0085] 이와 같은 도금조 첨가제는 다양한 기구 제조업체에서 개발 중인 막 기술과 함께 유용하게 사용될 수 있다. 이러한 시스템에서 애노드는 막에 의하여 유기 도금조 첨가제로부터 분리될 수 있다. 애노드와 유기 도금조 첨가제를 분리하는 목적은 유기 도금조 첨가제의 산화를 최소화하기 위한 것이다.

[0086] 캐쓰드 기재와 애노드는 배선(wiring)에 의해 각각 정류기(전원 장치)에 전기 접속되어 있다. 직류 또는 펄스 전류용 캐쓰드 기재는 순 음하전을 띠고 있어 용액 중의 Cu 이온이 캐쓰드 기재에서 환원되어 캐쓰드 표면 상에 Cu 금속 도금을 형성하게 된다. 애노드에서는 산화 반응이 일어난다. 캐쓰드와 애노드는 탱크에 수평 또는 수직으로 배치될 수 있다.

[0087] 전기도금 시스템의 작동 중에 Cu 금속은 정류기에 전류가 통할 때 캐쓰드 기재 표면 위에 도금된다. 펄스 전류, 직류, 역주기 전류 또는 다른 적합한 전류가 이용될 수 있다. 전해질의 온도는 가열기/냉각기에 의해 유지될 수 있고, 따라서 전해질은 수용 탱크에서 배출되어 가열기/냉각기를 통해 흐른 뒤, 수용 탱크로 재순환된다.

[0088] 본 발명의 선택적 특징으로서, 도금 시스템은 소정의 작업 변수(조건)가 부합하면 시스템으로부터 전해질 일부를 배출시켜 미국 특허 6,024,856에 기술된 바와 같이 조절되어야 하며, 배출과 동시에 또는 배출 후에 거의 동일한 양의 새 전해질이 시스템에 첨가되어야 한다. 새 전해질은 전기도금조와 시스템의 유지에 필요한 모든 물질을 함유하는 순수 액체인 것이 바람직하다. 첨가/배출 시스템은 정상 상태의 일정한 도금 시스템을 유지하여 일정한 도금성과 같은 도금 효과를 향상시킨다. 이러한 시스템 및 방법에 의하여 도금조는 도금조 성분이 거의 정상 상태 수치인 정상 상태에 도달한다.

[0089] 전해 조건, 예컨대 전류 농도, 인가 전압, 전류 밀도 및 전해질 온도는 통상의 전해 Cu 도금방법에서와 본질적으로 같다. 예를 들어, 도금조 온도는 약 20 내지 27°C와 같은 실온 정도인 것이 전형적이지만, 최고 약 40°C 또는 그 이상의 승온일 수도 있다. 전류 밀도는 전형적으로 약 100amps/ft²(ASF) 이하이거나, 또는 전형적으로 약 2 내지 460 ASF이다. 애노드 대 캐쓰드 비는 약 1:1인 것이 바람직하지만, 약 1:4 내지 4:1 범위에서 변동될 수도 있다. 전해 공정은 전기도금 탱크에서 혼합을 이용하고, 이것은 교반이나 바람직하게는 탱크를 통해 재순환 전해질의 순환 흐름에 의해 공급될 수 있다. 전기도금 탱크를 통한 흐름은 탱크에 체류하는 전해질의 체류 시간이 전형적으로 약 1분 미만, 더 전형적으로는 30초 미만, 예컨대 10 내지 20초가 되게 한다.

[0090] 이하의 실시예는 본 발명을 예시하는 것이다.

실시예

[0104] 실시예 1

[0105] 합성 방법

- [0106] 방법 1: 이하에 정리된 출발 물질(0.1mol)을 등근 바닥 플라스크에서 약 50ml의 클로로포름에 용해했다. 이러한 출발 물질 용액에 이하에 정리된 시약(R_1L)(0.105mol)을 교반 하에 서서히 첨가했다. 시약(R_1L)을 첨가한 후, 혼합물을 반응이 완결된 것으로 간주될 때까지 환류 가열했다. 가열 후, 클로로포름은 회전 증발 시켜 제거하고 산물을 물리적, 화학적 특징에 따라 적당한 방법으로 조사했다. 산물을 100ml 용량 플라스크에서 탈이온수로 최종 부피로 만들었다. 활성 물질이 최종 농도 750mg/L가 되도록 추가 희석을 실시했다.
- [0107] 방법 2: 상기 피리딘 출발 물질(0.1mol)을 등근 바닥 플라스크에서 약 50ml의 물에 첨가했다. 이러한 출발 물질 용액에 시약(R_1L)(0.105mol)을 교반 하에 서서히 첨가했다. 알킬화제에 따라 초기 반응은 빨열을 수반했다. 시약(R_1L)을 35°C에서 첨가한 후, 혼합물을 1시간 동안 환류 가열했다. 가열 후, 산물을 100ml 용량 플라스크에서 탈이온수로 최종 부피로 만들었다. 활성 물질이 최종 농도 750mg/L가 되도록 추가 희석을 실시했다.
- [0108] 방법 3: 상기 피리딘 출발 물질(0.1mol)을 등근 바닥 플라스크에 약 50ml의 무수 메탄올에 용해했다. 이러한 출발 물질 용액에 알킬화제(0.105mol)을 교반 하에 서서히 첨가하며 온도가 35°C를 초과하지 않도록 했다. 시약(R_1L)을 첨가한 후, 약 2g의 물을 첨가하고, 이 혼합물을 65 내지 70°C까지 서서히 가열하여 임의의 잔류물, 예컨대 디메틸 살레이트 또는 메틸 토실레이트를 가수분해했다. 이 혼합물을 반응이 거의 완결된 것으로 생각될 때까지 수 시간 동안 가열했다. 메탄올은 회전 증발로 제거했지만, 잔류시키는 것도 허용된다. 산물을 100ml 용량 플라스크에서 탈이온수로 최종 부피로 만들었다. 이 방법은 저분자량 중합체와 단량체의 혼합물인 산물을 수득하는 데 사용될 수 있다. 활성 물질이 최종 농도 750mg/L가 되도록 추가 희석을 실시했다.
- [0109] 방법 4: 상기 피리딘 출발 물질(0.1mol)을 등근 바닥 플라스크에서 주입했다. 이러한 출발 물질에 시약(R_1L)(0.105mol)을 교반 하에 서서히 첨가했다. 시약(R_1L)을 첨가한 후, 혼합물을 반응이 거의 완결될 때까지 105 내지 140°C까지 가열했다. 반응 후, 산물을 100ml 용량 플라스크에서 탈이온수로 최종 부피로 만들었다. 활성 물질이 최종 농도 750mg/L가 되도록 추가 희석을 실시했다.
- [0110] 방법 5: 상기 피리딘 출발 물질(0.1mol)을 등근 바닥 플라스크에서 약 25ml의 에틸렌 글리콜에 용해했다. 이러한 출발 물질 용액에 시약(R_1L)(0.2mol)을 교반 하에 서서히 첨가했다. 이러한 알킬화제를 첨가한 후, 혼합물을 105°C까지 서서히 가열한 뒤, 130 내지 140°C까지 가열했다. 혼합물을 반응이 거의 완결될 때까지 130 내지 140°C에서 수 시간 동안 가열했다. 가능한 많은 시약(R_1L)을 회전 증발로 제거했다. 산물을 100ml 용량 플라스크에서 탈이온수로 최종 부피로 만들었다. 활성 물질이 최종 농도 750mg/L가 되도록 추가 희석을 실시했다.
- [0111] 미국 특허 4,212,764 및 5,824,756은 또한 폴리비닐피리딘 중합을 개시한다.
- [0112] 실시예 2 내지 17
- [0113] 다음 피리딘 출발 물질과 시약(R_1L)을 앞서 제시한 바와 같은 방법에 따라 반응시켰다. Cu 도금조 중의 산물 활성을 전해 침착 시 바람직한 Cu 침착물을 생산하는 산물의 상대적 능력을 나타낸다.
- [0114]
- | 실시예 | 피리딘 출발 물질 | 시약(R_1L) | 합성 방법 | Cu 도금조에서의 산물 활성 |
|-----|--------------|--------------|----------------|-----------------------|
| 2 | 폴리(4-비닐 피리딘) | Me_2SO_4 | 방법 3 | 매우 활성적 |
| 3 | 폴리(4-비닐 피리딘) | 메틸 토실레이트 | 방법 3 | 매우 활성적 |
| 4 | 4-비닐 피리딘 | Me_2SO_4 | 방법 1 및
방법 3 | 매우 활성적;
실온에서 빨열 |
| 5 | 4-비닐 피리딘 | BzCl | 방법 1 | 매우 활성적 |
| 6 | 4-비닐 피리딘 | 알릴 클로라이드 | 방법 1 | 매우 활성적 |
| 7 | 4-비닐 피리딘 | 2-클로로-에탄올 | 방법 5 | 매우 활성적 |
| 8 | 4-비닐 피리딘 | 에피클로로히드린 | 방법 2 | 겔 생산됨; 가열 후
빨열 |
| 9 | 4-비닐 피리딘 | 1-클로로메틸-나프탈렌 | 방법 1 | H_2O 에 불용성 |
| 10 | 4-비닐 피리딘 | 4-클로로메틸피리딘 | 방법 1 | 비교적 덜 활성적 |
| 11 | 4-비닐 피리딘 | 1,3-프로판 살톤 | 방법 1 | 비교적 덜 활성적; 실온 이상에서 빨열 |

12	4-비닐 피리딘	메틸 토실레이트	방법 2 및 방법 3	매우 활성적; 가열 후 발열
13	4-비닐 피리딘	클로로아세톤	방법 1	매우 활성적
14	4-비닐 피리딘	클로로아세토니트릴	방법 1	HCN 기체의 냄새
15	4-비닐 피리딘	2-메톡시-에톡시메틸 클로라이드	방법 1	매우 활성적
16	4-비닐 피리딘	2-클로로에틸 에테르	방법 4	활성적
17	2-비닐 피리딘	2-클로로에탄올	방법 4	활성적; 불완전 반응
18	2-비닐 피리딘	메틸 토실레이트	방법 2 및 방법 3	비교적 덜 활성적
19	2-비닐 피리딘	Me ₂ SO ₄	방법 1 및 방법 3	비교적 덜 활성적; 실온에서 발열
20	4-비닐 피리딘	1,3-디클로로프로판올	방법 5	매우 활성적

[0115]

[0116] 실시예 2와 3에서, 폴리(4-비닐 피리딘) 출발 물질의 분자량은 16,000이다. 실시예 4 내지 20에서, 반응 산물은 4차화 반응 후 산물의 자발적 중합으로 인해 다양한 중합체와 단량체 비율의 혼합물이었다.

[0117]

실시예 21

[0118] 실시예 2의 디메틸 설페이트와 폴리(4-비닐 피리딘)의 반응 산물을 함유하는 Cu 도금조 유래의 침착

[0119]

다음과 같은 전기도금조가 제조되었다:

[0120]

성분	도금조 기준 함량
Cu	40g/L
황산	10g/L
ViaForm® 억제제	2ml/L
ViaForm® 가속제	9ml/L
폴리(4-비닐 피리딘)과 디메틸 설페이트의 반응 산물	4.5mg/L
클로라이드 이온	50mg/L

[0121]

도금조를 267ml 헐셀(Hull cell)에 첨가했다. 황동의 헐셀 패널/캐쏘드를 2 암페어에서 3분 동안 도금했다. 전류 밀도는 헐셀 패널/캐쏘드의 부위마다 변화시켜 일부는 약 2 mA(밀리암페어)/cm² 정도의 낮은 밀도에서부터 약 800mA/cm² 정도의 높은 밀도까지 형성시켰다. 이러한 도금조는 도금 전범위를 따라 균일하고 매우 밝은 Cu 침착물을 형성시켰다.

[0122]

실시예 22

[0123]

실시예 7의 2-클로로에탄올과 4-비닐 피리딘의 반응 산물을 함유하는 Cu 도금조 유래의 침착

[0124]

다음과 같은 전기도금조가 제조되었다:

[0125]

성분	도금조 기준 함량
Cu	40g/L
황산	10g/L
ViaForm® 억제제	2ml/L
ViaForm® 가속제	9ml/L
4-비닐 피리딘과 2-클로로에탄올의 반응 산물	3mg/L
클로라이드 이온	50mg/L

[0126]

도금조를 267ml 헐셀(Hull cell)에 첨가했다. 황동의 헐셀 패널/캐쏘드를 2 암페어에서 3분 동안 도금했다. 전류 밀도는 헐셀 패널/캐쏘드의 부위마다 변화시켜 일부는 약 2 mA(밀리암페어)/cm² 정도의 낮은 밀도에서부터 약 800mA/cm² 정도의 높은 밀도까지 형성시켰다. 이러한 도금조는 도금 전범위를 따라 균일하고 매우 밝은 Cu 침착물을 형성시켰다.

[0127]

실시예 23

[0128] 실시예 4의 디메틸 설페이트와 4-비닐 피리딘의 반응 산물을 함유하는 Cu 도금조 유래의 침착

[0129] 다음과 같은 전기도금조가 제조되었다:

성분	도금조 기준 함량
Cu	40g/L
황산	10g/L
ViaForm® 억제제	2ml/L
ViaForm® 가속제	9ml/L
4-비닐 피리딘과 디메틸설페이트의 반응 산물	12mg/L
클로라이드 이온	50mg/L

[0131] 도금조를 267ml 헬셀(Hull cell)에 첨가했다. 활동의 헬셀 패널/캐쏘드를 2 암페어에서 3분 동안 도금했다. 전류 밀도는 헬셀 패널/캐쏘드의 부위마다 변화시켜 일부는 약 2 mA(밀리암페어)/cm² 정도의 낮은 밀도에서부터 약 800mA/cm² 정도의 높은 밀도까지 형성시켰다. 이러한 도금조는 도금 전류위를 따라 균일하고 매우 밝은 Cu 침착물을 형성시켰다.

[0132] 실시예 24

[0133] 180nm 너비의 트렌치를 특징으로 하는 4개의 패턴화된 시험 웨이퍼(Ta 배리어를 보유한 SiO₂, 세마테크(Sematech)에서 상표명 QCD로 입수용이함)를 Cu 이온(40g/L), 황산(10g/L), 클로라이드 이온(50mg/L), ViaForm® 억제제(2ml/L), ViaForm® 가속제(9ml/L) 및 다양한 특정의 평준화제를 함유하는 용액에서 각각 10mA/cm²에서 15초 동안 도금했다.

[0134] 도 1은 평준화제없이 도금된 웨이퍼의 횡단면도이다; 도 2는 시중에서 입수용이한 평준화제 10mg/L로 도금된 웨이퍼의 횡단면도이다; 도 3은 실시예 4의 프로토콜에 따라 제조된 중합체/단량체 혼합물로 구성된 평준화제 10ml/L로 도금된 웨이퍼의 횡단면도이다; 도 4는 실시예 2의 프로토콜에 따라 제조된 중합체로 구성된 평준화제 10ml/L로 도금된 웨이퍼의 횡단면도이다.

[0135] 도 1은 피처 내부에 성장 앞면의 U형 기하 형태와 위치를 통해 확인되듯이 평준화제가 없는 경우 15초가 지나서 과충진이 상당한 정도임을 보여주고 있다. 이는, 바닥 성장 속도가 측벽 성장 속도보다 훨씬 더 큰 것임을 시사한다. 시판되는 평준화제를 10ml/L 첨가한 경우(도 2)에는 성장 앞면이 15초 후 구조 중에서 더 낮게 위치했고, 이는 총 충진 속도가 과충진의 평준화제에 의한 유의적인 방해 정도에 알맞게 더 지연된다는 것을 시사한다. 또한, 성장 앞면의 기하 형태도 평준화제가 사용되지 않은 도 1의 일반적인 U형 프로필과 달리 평준화제로 인해 V형에 가까웠다. 따라서, 평준화제는 어느 정도로 과충진을 방해한다.

[0136] 도 3과 도 4는 실시예 2 및 4에 제시된 본 발명의 두 평준화제를 이용한 경우 15초 후 훨씬 더량의 충진이 일어났음을 보여준다. 즉, 이러한 평준화제들은 과충진을 실질적으로 방해하지 않는다. 또한, 유리하게도 총 충진 과정 동안 측벽과 충진 바닥 사이에 거의 90°의 각을 이루는 본질적으로 직사각형의 충진 프로필을 보여준다. 이에 반해, 도 2의 충진(시판 평준화제)은 상호연결부가 약 75%의 충진이 되기 전에 일반적으로 V형의 충진 프로필이 형성되기 시작한다는 것을 보여준다. 도 3과 4의 직사각형에 가까운 충진 프로필이 더 유리한데, 그 이유는 이 프로필이 V형 충진 프로필보다 공극 및 편치 오프 발생의 위험이 적기 때문이다.

[0137] 실시예 25

[0138] 트렌치 너비가 180nm인 것을 특징으로 하는 3개의 시험 웨이퍼(직경 200mm; 세마테크의 상표명 QCD)는 노벨러스(Novellus)에서 입수할 수 있는 도금 기구(Sabre Copper Plating Tool)를 이용하여 Cu 이온(40g/L), 황산(10g/L), 클로라이드 이온(50mg/L), ViaForm® 억제제(2ml/L), ViaForm® 가속제(9ml/L)를 함유하고 평준화제가 없는 용액에서 각각 도금시켰다.

[0139] 도 5 및 도 6은 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 도금된 웨이퍼의 중심(도 5) 및 가장자리(도 6)의 횡단면도를 도시한 것이다. 도 7 및 도 8은 웨이퍼 회전 속도 125rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 7) 및 가장자리(도 8)의 횡단면도를 도시한 것이다. 도 9 및 도 10은 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 1.5A에서 27초간, 그 다음 3A에서 27초간, 그 다음 12A에서 44초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 9) 및 가장자리(도 10)의 횡단면도를 도시한 것이다.

실시예 26

[0140] 트렌치 너비가 180nm인 것을 특징으로 하는 3개의 시험 웨이퍼(직경 200mm; 세마테크의 상표명 QCD)는 Cu 이온(40g/L), 황산(10g/L), 클로라이드 이온(50mg/L), ViaForm® 억제제(2ml/L), ViaForm® 가속제(9ml/L), 및 실시예 4의 프로토콜에 따라 제조한 중합체/단량체 혼합물로 구성된 평준화제 6ml/L를 함유하는 용액에서 각각 도금시켰다.

[0141] 도 11 및 도 12는 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 도금된 웨이퍼의 중심(도 11) 및 가장자리(도 12)의 횡단면도를 도시한 것이다. 도 13 및 도 14는 웨이퍼 회전 속도 125rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 13) 및 가장자리(도 14)의 횡단면도를 도시한 것이다. 도 15 및 도 16은 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 1.5A에서 27초간, 그 다음 3A에서 27초간, 그 다음 12A에서 44초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 15) 및 가장자리(도 16)의 횡단면도를 도시한 것이다.

실시예 27

[0142] 트렌치 너비가 180nm인 것을 특징으로 하는 3개의 시험 웨이퍼(직경 200mm; 세마테크의 상표명 QCD)는 Cu 이온(40g/L), 황산(10g/L), 클로라이드 이온(50mg/L), ViaForm® 억제제(2ml/L), ViaForm® 가속제(9ml/L), 및 실시예 2의 프로토콜에 따라 제조한 중합체로 구성된 평준화제 6ml/L를 함유하는 용액에서 각각 도금시켰다.

[0143] 도 17 및 도 18은 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 도금된 웨이퍼의 중심(도 17) 및 가장자리(도 18)의 횡단면도를 도시한 것이다. 도 19 및 도 20는 웨이퍼 회전 속도 125rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 19) 및 가장자리(도 20)의 횡단면도를 도시한 것이다. 도 21 및 도 22는 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 1.5A에서 27초간, 그 다음 3A에서 27초간, 그 다음 12A에서 44초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 21) 및 가장자리(도 22)의 횡단면도를 도시한 것이다.

[0144] 도 5 내지 도 10(평준화제 없는)의 침착물을 도 11 내지 16(실시예 4의 평준화제) 및 실시예 17 내지 22(실시예 2의 평준화제)의 침착물과 비교해 볼 때, 과도금 및 마운딩이 실질적으로 감소된다는 점에서 본 발명의 우수한 평준화 특징이 입증된다. 평준화 성분이 없다면, 후속 CMP 작업을 위하여 충분히 편평한 표면이 이루어지도록 훨씬 더 두꺼운 Cu 두께가 침착되어야 하고, 이것은 Cu 도금 및 CMP 두 공정과 관련된 비용을 실질적으로 증가시킨다.

[0145] 본 발명의 구성 요소 또는 이의 바람직한 양태를 소개할 때, 단수적 표현, "상기" 등의 표현은 구성 요소가 하나 이상임을 나타내고자 한 것이다. 예를 들어, 상기 상세한 설명과 후속 청구의 범위에서 "상호연결부"는 이러한 상호연결부가 하나 이상 존재하는 것을 의미함을 나타낸다. "함유하는", "포함하는" 및 "보유하는"이란 용어는 기술된 구성 요소 이외의 다른 추가 구성 요소가 존재할 수 있음을 의미하는, 포괄적 용어로 해석되어야 한다.

[0146] 상기 상세한 설명에 함유되고 첨부된 도면에 제시된 모든 구성 부재는 본 발명의 범위 안에서 다양한 변화가 이루어질 수 있으므로, 제한적 의미가 아닌 예시적인 것으로 해석되어야 한다. 본 발명의 범위는 후속 청구의 범위에 의해 한정되며, 상기 양태들에 대한 변형은 이러한 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 이루어질 수 있다.

정의

[0147] 별다른 표시가 없는 한, 본 명세서에 기술된 알킬 기는 주쇄 중에 탄소원자 1 내지 8개를 함유하고, 탄소원자가 20개 이하인 저급 알킬인 것이 바람직하다. 알킬 기는 직쇄 또는 분지쇄 또는 환형일 수 있고, 그 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 헥실 등이 있다.

[0148] 별다른 표시가 없는 한, 본 명세서에 기술된 알케닐 기는 주쇄 중에 탄소원자 2 내지 8개를 함유하고 탄소원자가 20개 이하인 저급 알케닐인 것이 바람직하다. 알케닐 기는 직쇄 또는 분지쇄 또는 환형일 수 있고, 그 예에는 에테닐, 프로페닐, 이소프로페닐, 부테닐, 이소부테닐, 헥세닐 등이 있다.

[0149] 별다른 표시가 없는 한, 본 명세서에 기술된 "치환된 알킬 또는 치환된 알케닐" 부(moiety)는 탄소 이외의 다른 원자가 하나 이상 치환된 알킬 또는 알케닐 부, 예컨대 탄소 사슬 원자가 질소, 산소, 규소, 인, 붕소, 황 또는 할로겐 원자와 같은 혼테로 원자로 치환된 부이다. 이러한 치환체에는 할로겐, 혼테로시클로, 알콕시,

알켄옥시, 알킨옥시, 아릴옥시, 하이드록시, 보호된 하이드록시, 케토, 아실, 아실옥시, 니트로, 아미노, 아미도, 시아노, 티올, 케탈, 아세탈, 에스테르 및 에테르가 있다.

[0153] 본 명세서에 단독으로 사용되거나 다른 기의 일부로서 사용된 "아릴" 또는 "아르"란 용어는 선택적으로 치환된 호모시클릭 방향족 기, 바람직하게는 고리 부분에 6 내지 12개의 탄소를 함유하는 모노시클릭(monocyclic) 또는 비시클릭(bicyclic) 기를 의미하며, 그 예로는 페닐, 비페닐, 나프틸, 치환된 페닐, 치환된 비페닐 또는 치환된 나프틸이 있다. 페닐 및 치환된 페닐이 더욱 바람직한 아릴이다.

[0154] 본 명세서에 단독으로 사용되거나 다른 기의 일부로서 사용된 "아르알킬"이란 용어는 방향족 기의 탄소가 알킬 기의 탄소에 직접 부착되어 있고 이러한 알킬 기를 통해 유도체에 아르알킬 부가 부착되어 있는 선택적으로 치환된 호모시클릭 방향족 기를 의미한다. 아르알킬 기를 함유하는 알킬 기 및 방향족 기는 앞에서 정의한 바와 같다.

[0155] 본 명세서에 단독으로 사용되거나 다른 기의 일부로서 사용된 "할로겐" 또는 "할로"란 용어는 염소, 브롬, 불소 및 요오드를 의미한다.

[0156] 별다른 표시가 없는 한, "헤테로아릴알킬"이란 용어는 분자의 나머지에 대해 링커 기로서 작용하는 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬 기에 부착된 본 명세서에 정의된 바와 같은 헤테로아릴 기를 나타낸다.

[0157] 본 명세서에 단독으로 사용되거나 다른 기의 일부로서 사용된 바와 같은 "헤테로아릴"이란 용어는 적어도 하나의 고리에 적어도 하나의 헤테로원자를 보유하고, 바람직하게는 각 고리에 5개 또는 6개 원자를 보유하는 선택적으로 치환된 방향족 기를 의미한다. 헤테로방향족 기는 고리에 1개 또는 2개의 산소 원자, 1개 또는 2개의 황 원자, 및/또는 1개 내지 4개의 질소 원자를 보유하는 것이 바람직하며, 탄소 또는 헤�테로원자를 통해 분자의 나머지에 결합될 수 있다. 헤테로방향족의 예에는 푸릴, 티에닐, 피리딜, 옥사졸릴, 피롤릴, 인돌릴, 퀴놀리닐 또는 이소퀴놀리닐 등이 있다. 치환체의 예에는 다음과 같은 기 중 하나 이상이 포함된다: 탄화수소 기, 치환된 탄화수소 기, 케토, 하이드록시, 보호된 하이드록시, 아실, 아실옥시, 알콕시, 알케녹시, 알키녹시, 아릴옥시, 할로겐, 아미도, 아미노, 니트로, 시아노, 티올, 케탈, 아세탈, 에스테르 및 에테르.

[0158] 본 명세서에 단독으로 사용되거나 다른 기의 일부로서 사용된 "아실"이란 용어는 $RC(0)-$ 와 같은 유기 카르복시산의 $-COOH$ 기로부터 하이드록시 기의 제거에 의해 형성된 부를 의미하며, 상기 R 은 R^1 , R^1O- , R^1R^2N- 또는 R^1S- 이고, R^1 은 탄화수소 기, 헤테로치환된 탄화수소 기 또는 헤테로시클로이며, R^2 는 수소, 탄화수소 기 또는 치환된 탄화수소 기이다.

[0159] 본 명세서에 단독으로 사용되거나 다른 기의 일부로서 사용된 "아실옥시"란 용어는 산소 결합(--O--)을 통해 결합된 전술한 바와 같은 아실 기를 의미하며, 그 예로는 $RC(0)O-$ (여기서, R 은 "아실"이란 용어와 관련하여 정의된 바와 같다)가 있다.

[0160]

[0161]

도면의 간단한 설명

[0091]

도 1은 평준화제없이 도금된 웨이퍼의 횡단면도이다.

[0092]

도 2는 시중에서 입수용이한 평준화제 10mg/L로 도금된 웨이퍼의 횡단면도이다.

[0093]

도 3은 실시예 4의 프로토콜에 따라 제조된 중합체/단량체 혼합물로 구성된 평준화제 10ml/L로 도금된 웨이퍼의 횡단면도이다.

[0094]

도 4는 실시예 2의 프로토콜에 따라 제조된 중합체로 구성된 평준화제 10ml/L로 도금된 웨이퍼의 횡단면도이다.

[0095]

도 5 및 도 6은 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 도금된 웨이퍼의 중심(도 5) 및 가장자리(도 6)의 횡단면도를 도시한 것이다.

[0096]

도 7 및 도 8은 웨이퍼 회전 속도 125rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 7) 및 가장자리(도 8)의 횡단면도를 도시한 것이다.

[0097]

도 9 및 도 10은 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 1.5A에서 27초간, 그 다음 3A에서 27초간, 그 다음 12A에서

44초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 9) 및 가장자리(도 10)의 횡단면도를 도시한 것이다.

[0098] 도 11 및 도 12는 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 도금된 웨이퍼의 중심(도 11) 및 가장자리(도 12)의 횡단면도를 도시한 것이다.

[0099] 도 13 및 도 14는 웨이퍼 회전 속도 125rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 13) 및 가장자리(도 14)의 횡단면도를 도시한 것이다.

[0100] 도 15 및 도 16은 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 1.5A에서 27초간, 그 다음 3A에서 27초간, 그 다음 12A에서 44초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 15) 및 가장자리(도 16)의 횡단면도를 도시한 것이다.

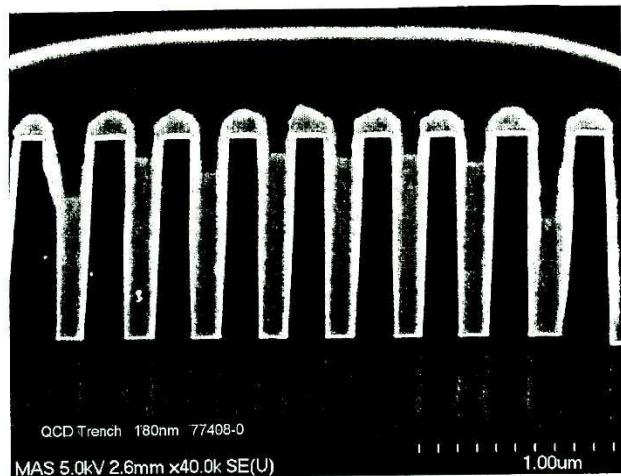
[0101] 도 17 및 도 18은 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 도금된 웨이퍼의 중심(도 17) 및 가장자리(도 18)의 횡단면도를 도시한 것이다.

[0102] 도 19 및 도 20는 웨이퍼 회전 속도 125rpm, 전류 3A에서 33초간, 그 다음 18A에서 25초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 19) 및 가장자리(도 20)의 횡단면도를 도시한 것이다.

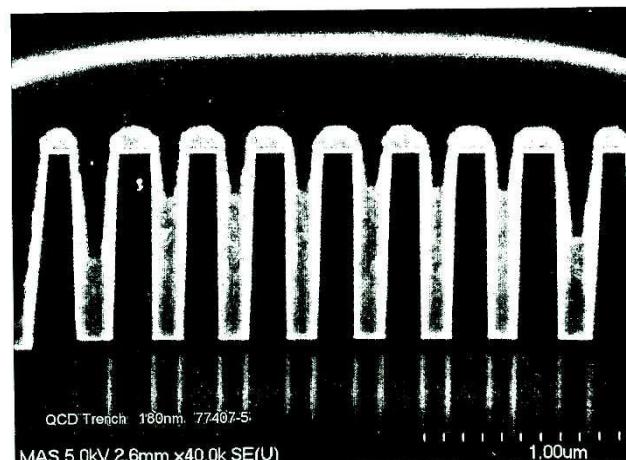
[0103] 도 21 및 도 22는 웨이퍼 회전 속도 30rpm, 전류 1.5A에서 27초간, 그 다음 3A에서 27초간, 그 다음 12A에서 44초간 상기 조건 하에 도금된 웨이퍼의 중심(도 21) 및 가장자리(도 22)의 횡단면도를 도시한 것이다.

도면

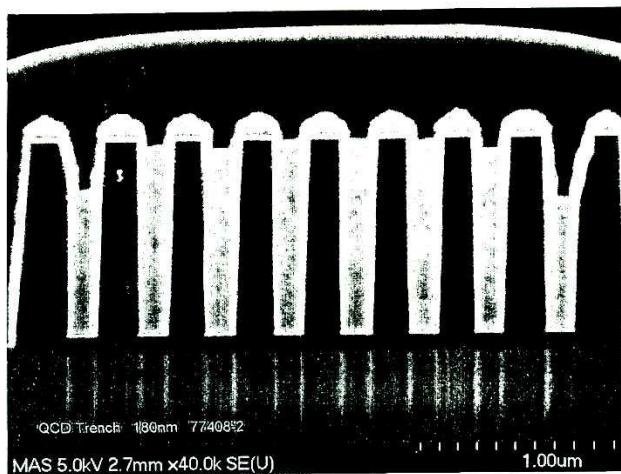
도면1



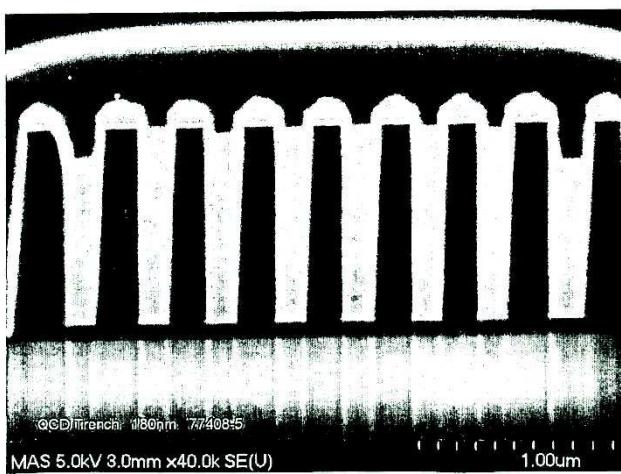
도면2



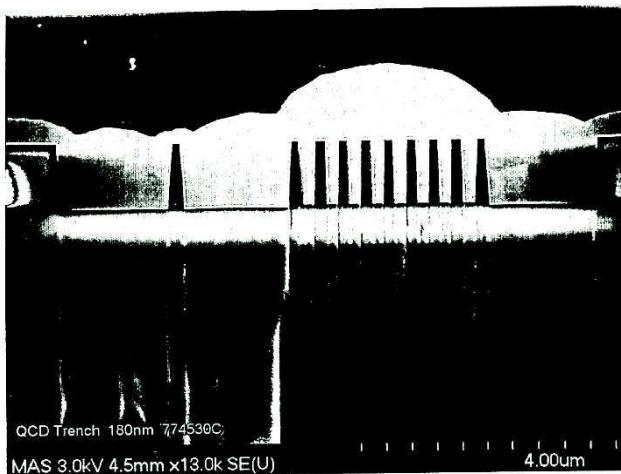
도면3



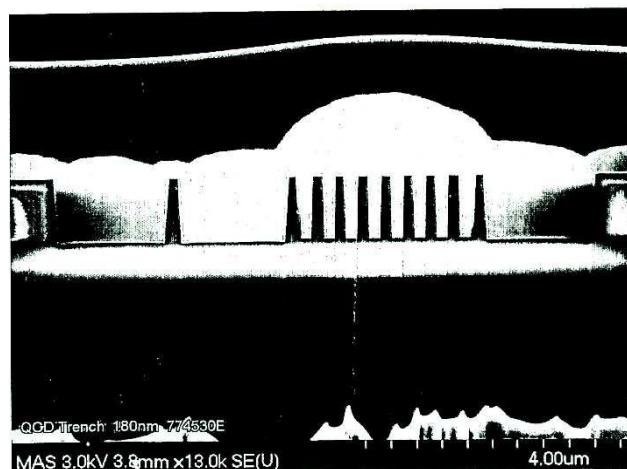
도면4



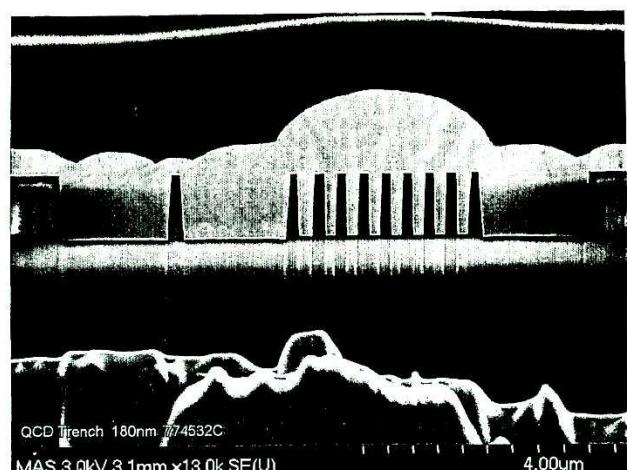
도면5



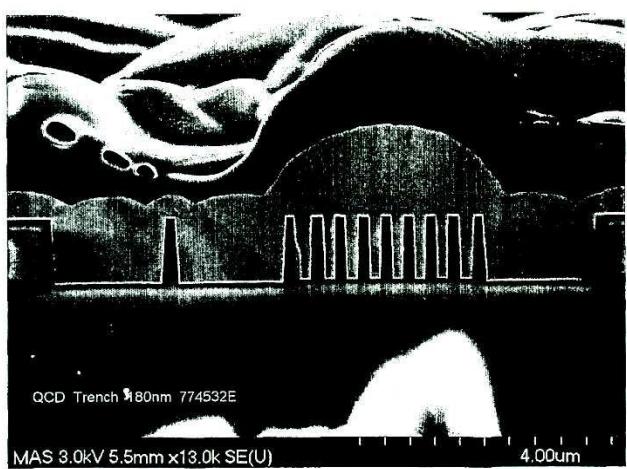
도면6



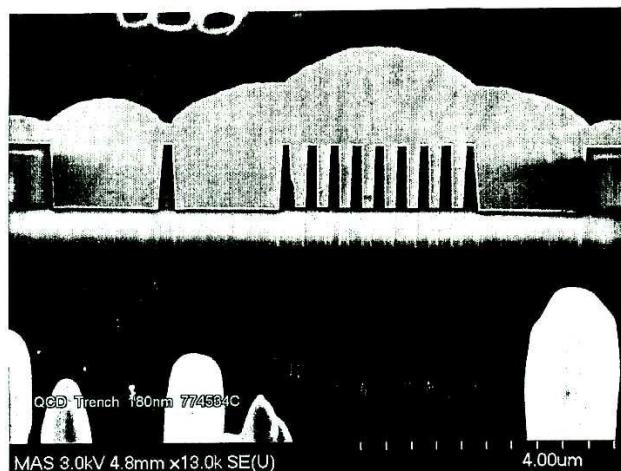
도면7



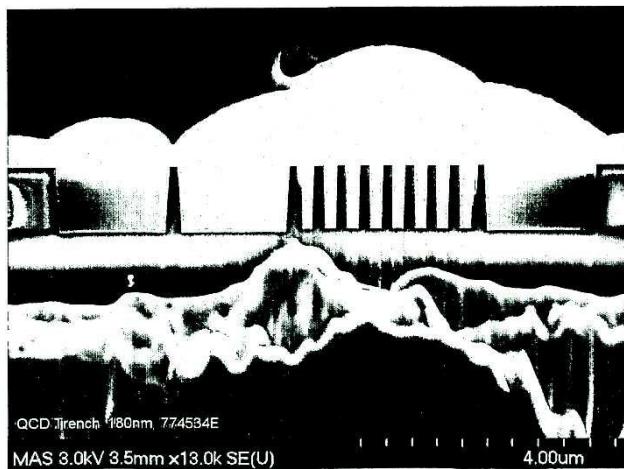
도면8



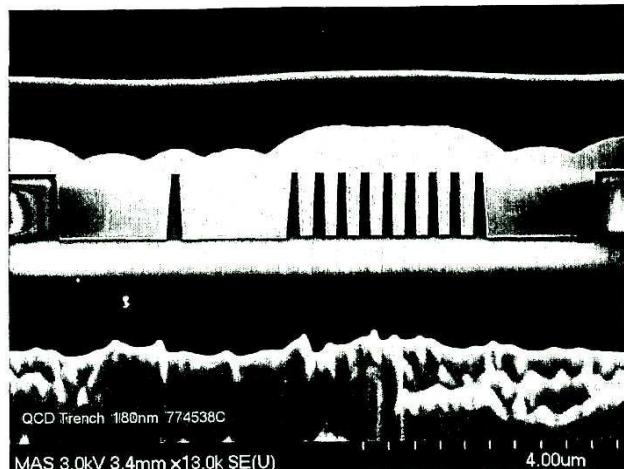
도면9



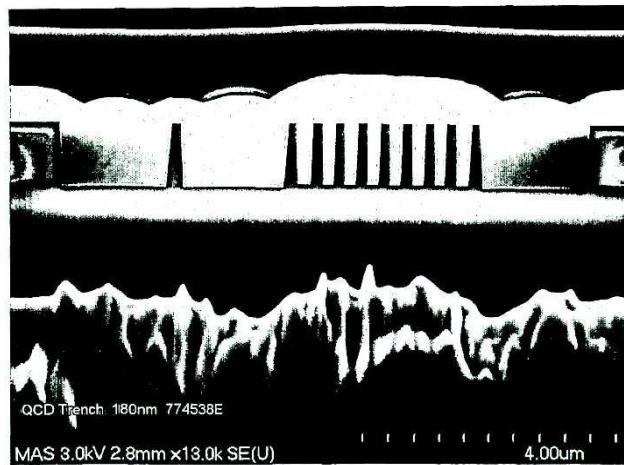
도면10



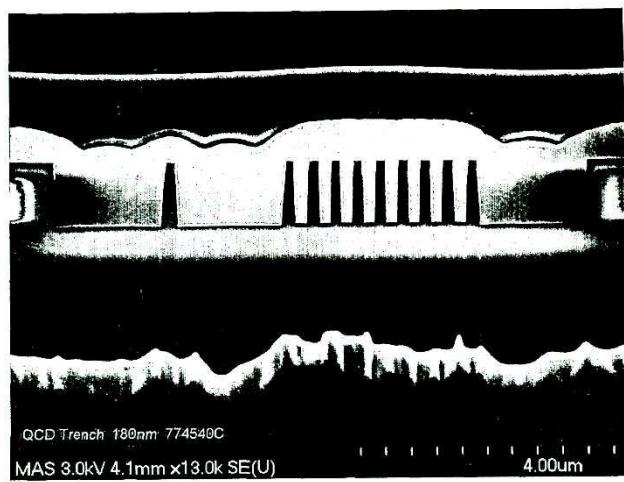
도면11



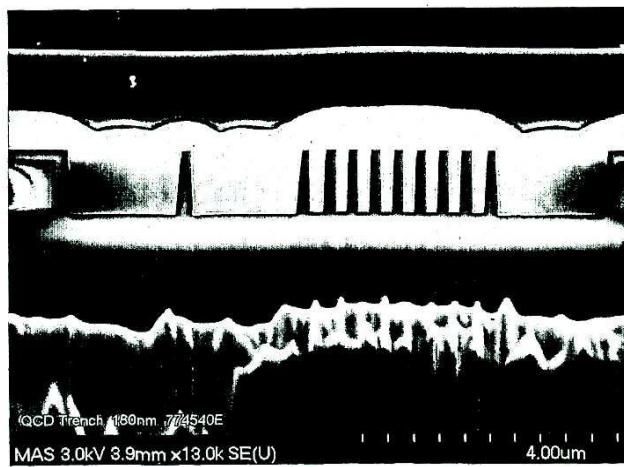
도면12



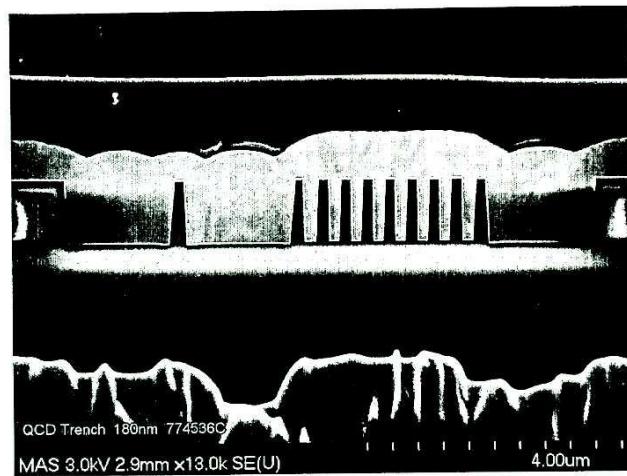
도면13



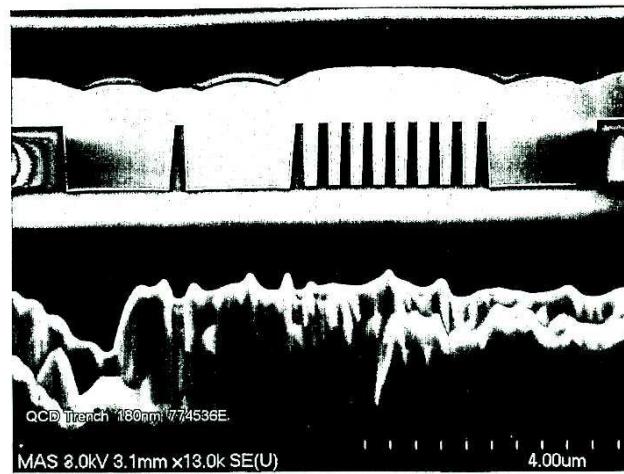
도면14



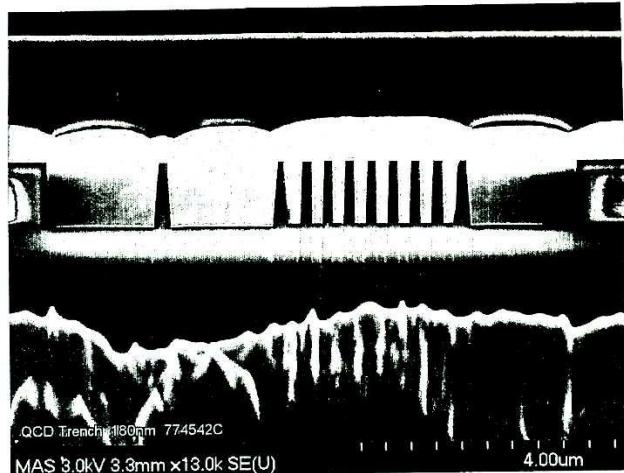
도면15



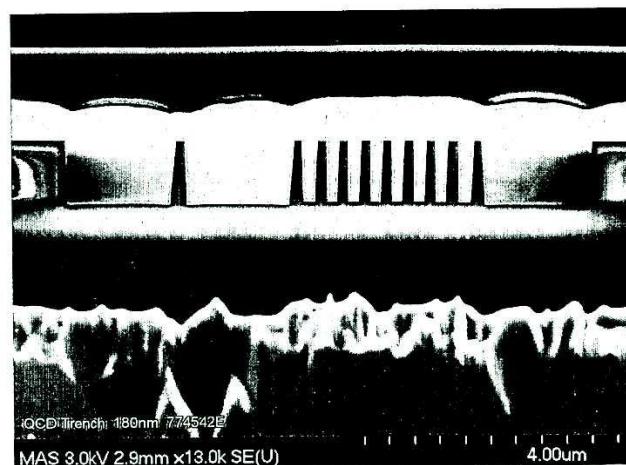
도면16



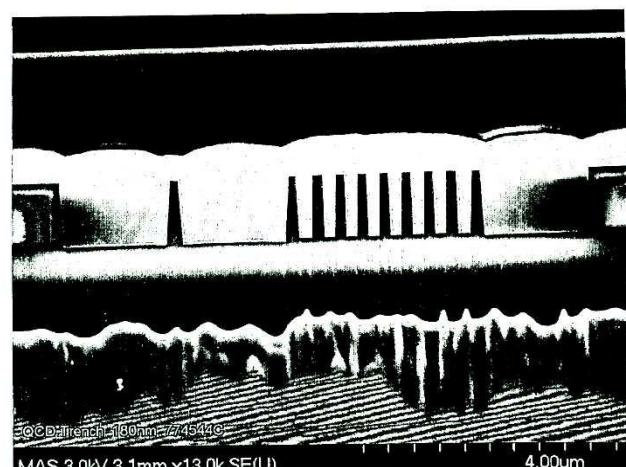
도면17



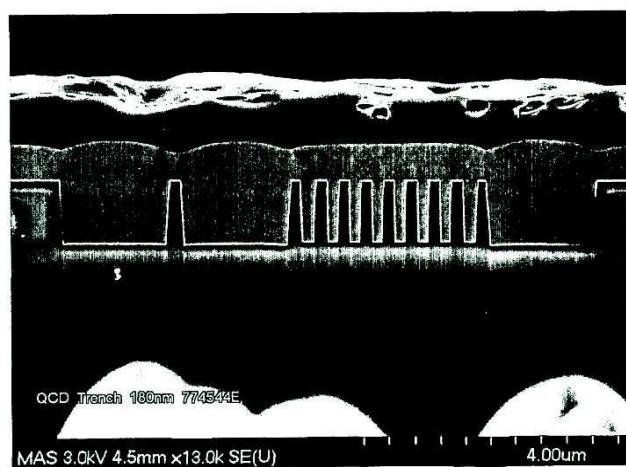
도면18



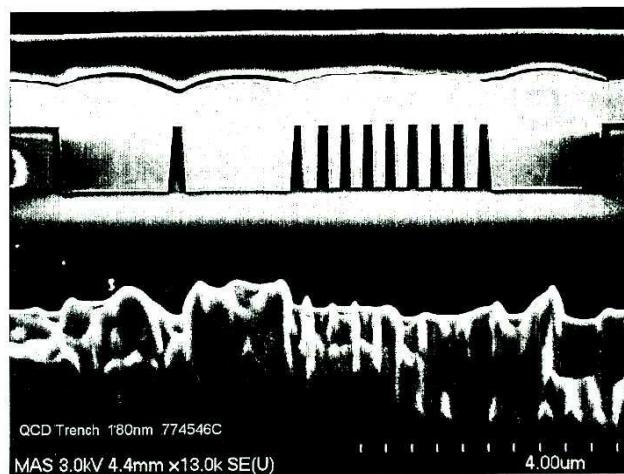
도면19



도면20



도면21



도면22

